

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/FR2003/00102



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

OCT 04 2004

Applicant's or agent's file reference PRL-PCT-4	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR2003/001029	International filing date (day/month/year) 02 avril 2003 (02.04.2003)	Priority date (day/month/year) 03 avril 2002 (03.04.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K 6/00		
Applicant PRODUITS DENTAIRE PIERRE ROLLAND		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 19 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 septembre 2003 (17.09.2003)	Date of completion of this report 04 August 2004 (04.08.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR2003/001029

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-79, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_;  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. 1-51, filed with the letter of 08 June 2004 (08.06.2004).
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/01029

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-51	YES
	Claims	-	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-41, 51	YES
	Claims	42-50	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-51	YES
	Claims	-	NO

## 2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

- D1: US-A-4 286 047 (BENNETT RICHARD E ET AL) 25 August 1981 (1981-08-25)
- D2: WO 96/02491 A (PPG INDUSTRIES INC) 1 February 1996 (1996-02-01)
- D3: NUYKEN, O. ET AL: CHEMISTRY OF MATERIALS (1997), 9(2), 485-494, XP002224220

1. The subject matter of claims 1 and 51 relates to a photosensitive adhesive composition containing certain bifunctional monomers and the use of said composition in the dental field.

The subject matter of claims 38 and 39 relates to certain bifunctional monomers.

D1, which is considered to be the prior art closest to the subject matter of claims 1, 38, 39 and 51, relates to a photosensitive adhesive composition and the use thereof in the dental field. The composition of this adhesive comprises, on the one hand, acrylate compounds polymerisable per se, which provide the adhesive with the feature of pressure-sensitive adhesiveness, and, on the other hand, cationic photoinitiators and monomer compounds

incorporating oxirane rings.

Consequently, the subject matter of claims 1, 38, 39 and 51 differs from D1 in that a bifunctional monomer is present which includes, on the one hand, a photocleavable core comprising at least one photocleavable unit and, on the other hand, at least two polymerisable units bonded by covalent backbones to said photocleavable core and located on either side of the cleavage site or sites of said photocleavable core.

The subject matter of claims 1, 38, 39 and 51 is therefore novel (PCT Article 33(2)).

The problem that the present invention is intended to solve can be considered to be that of providing alternative photosensitive adhesive compounds for dental clinic use.

The solution to this problem, as proposed in claims 1, 38, 39 and 51 of the present application, is considered to involve an inventive step (PCT Article 33(3)), because no document reveals the presence of a bifunctional monomer which includes, on the one hand, a photocleavable core comprising at least one photocleavable unit and, on the other hand, at least two polymerisable units bonded by covalent backbones to said photocleavable core and located on either side of the cleavage site or sites of said photocleavable core, in a photosensitive adhesive compound.

2. Claims 2 to 37, 40 and 41 are dependent on claims 1 and 39 and thus also comply, as such, with the requirements of novelty and inventive step of the PCT.

3. The subject matter of claims 42 to 50 does not involve an inventive step within the meaning of PCT Article 33(3). The subject matter of claims 42 to 50 concerns methods for preparing certain bifunctional monomers.

D2 and D3, which are considered to be the closest prior art, describe methods from which the one constituting the subject matter of claims 42 to 50 differs by virtue of the solvent and the base (claim 42), the way the vinyl units are created (claims 43, 44, 46 and 47) and the AB2 and AB3 precursors (claims 48 and 50).

The problem that the present invention is intended to solve can be considered to be that of providing alternative methods for preparing bifunctional monomers.

The solutions proposed in claims 42 to 44, 46 to 48 and 50 of the present application are not considered inventive (PCT Article 33(3)) because the above-mentioned modifications are a routine technical measure for a person skilled in the art.

Dependent claims 45 and 49 contain no feature which, when combined with the features of any one of the claims to which they refer, defines subject matter that complies with the requirements for inventive step of the PCT.

4. Independent claims 1, 39, 43, 44, 46 to 48, 50 and 51 (and dependent claims 2, 11 to 23, 33 to 37, 40, 41, 45, 49) are not clear and fail to comply with the requirements of PCT Article 6, in so far as the subject matter for which protection is sought has not been clearly defined. As the claims stand, the functional definition "photocleavable core

comprising at least one photocleavable unit" does not allow a person skilled in the art to determine which technical features are required to produce the function.

It is clear from the description that the photocleavable units according to claims 3, 8, 9 and 10 are essential for the definition of the invention.

Since independent claims 1, 39, 43, 44, 46 to 48, 50 and 51 do not contain these features, they fail to comply with the requirements of PCT Article 6 in combination with PCT Rule 6.3(b), according to which an independent claim must contain all of the technical features essential for the definition of the invention.

**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

Claim 35, introduced by letter, causes the subject matter of the application to be extended beyond the content of the application as filed. This contravenes the provisions of PCT Article 34(2)(b).

Claim 35 is linked to claim 34 and specifies the nature of one of the photoinitiator/coinitiator combinations: camphorquinone/tertiary amine.

In the description, camphorquinone is cited (cf. page 64) as an example (among others) of a photoinitiator and the tertiary amines are cited (cf. page 67) as an example (among others) of a coinitiator.

The camphorquinone/tertiary amine combination does not appear in the description.

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

REC'D 03 AUG 2004

WIPO

PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

OCT 04 2004


Référence du dossier du déposant ou du mandataire	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEA/416)	
Demande internationale No. PCT/FR 03/01029	Date du dépôt international (jour/mois/année) 02.04.2003	Date de priorité (jour/mois/année) 03.04.2002
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB A61K6/00		
Déposant PRODUITS DENTAIRE PIERRE ROLLAND		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 19 feuilles.

- Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- I ☒ Base de l'opinion
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 17.09.2003	Date d'achèvement du présent rapport 04.08.2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tél. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Fonctionnaire autorisé Fitz, W N° de téléphone +31 70 340-4359



PCT/FR 03/01029

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n°

PCT/FR 03/01029

5. ☒ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport.)*

**voir feuille séparée**

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté	Oui:	Revendications	1-51
	Non:	Revendications	-
Activité inventive	Oui:	Revendications	1-41,51
	Non:	Revendications	42-50
Possibilité d'application industrielle	Oui:	Revendications	1-51
	Non:	Revendications	-

2. Citations et explications

**voir feuille séparée**

**Concernant le point I****Base de l'opinion**

La revendication 35, introduite par lettre, conduit à étendre l'objet de la demande au-delà du contenu de la demande telle qu'elle a été déposée. Elle va par conséquent à l'encontre des dispositions de l'article 34(2) b) PCT.

La revendication 35 est rattachée à la revendication 34 et précise la nature d'une des combinaisons photoamorceur / coamorceur: camphorquinone / amine tertiaire.

Dans la description camphorquinone est citée (cf. p.64) comme un exemple (entre autres exemples) de photoamorceur et les amines tertiaires sont cités (cf. p.67) comme un exemple (entre autres exemples) de coamorceur.

La combinaison camphorquinone / amine tertiaire ne figure pas dans la description.

**Concernant le point V****Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: US-A-4 286 047 (BENNETT RICHARD E ET AL) 25 août 1981 (1981-08-25)

D2: WO 96/02491 A (PPG INDUSTRIES INC) 1 février 1996 (1996-02-01)

D3: NUYKEN, O. ET AL: CHEMISTRY OF MATERIALS (1997), 9(2), 485-494,  
XP002224220

1.) L'objet des revendications 1 et 51 concerne une composition adhésive photosensible contenant certains monomères bifonctionnels, et l'utilisation de cette composition dans le domaine dentaire.

L'objet des revendications 38 et 39 concerne certains monomères bifonctionnels.

Le document D1, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 1,38,39 et 51, concerne une composition adhésive photosensible et son utilisation dans le domaine dentaire. La composition de cet adhésif comporte d'une part des composés acrylates polymérisables en soi, qui donnent sa caractéristique d'adhésivité sensible à la pression à l'adhésif, et d'autre part des photoamorceurs cationiques et des composés monomères incorporant des cycles

oxiranes.

Par conséquent, l'objet des revendications 1,38,39 et 51 diffère de D1 en la présence d'un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable.

L'objet des revendications 1,38,39 et 51 est donc nouveau (article 33(2) PCT).

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme étant de fournir d'autres compositions adhésives photosensibles pour un usage clinique dentaire.

La solution de ce problème proposée dans les revendication 1,38,39 et 51 de la présente demande est considérée comme impliquant une activité inventive (article 33(3) PCT), parce qu'aucun document ne met en évidence la présence d'un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable, dans une composition adhésive photosensible.

2.) Les revendications 2-37 et 40,41 dépendent des revendications 1 et 39 et satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive.

3.) L'objet des revendications 42-50 n'implique pas une activité inventive au sens de l'article 33(3) PCT. L'objet des revendications 42-50 concerne des procédés de préparation de certains monomères bifonctionnels.

Les documents D2 et D3, qui sont considérés comme l'état de la technique le plus proche, décrivent des procédés dont diffère celle qui fait l'objet des revendication 42-50 par le solvant et la base (rev. 42), la manière de création d'unités vinyliques (rev. 43,44,46,47), des précurseurs de type AB2 ou AB3 (rev. 48,50).

Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut donc être considéré comme étant de fournir d'autres procédés de préparation de monomères

bifonctionnels.

Les solutions proposées dans les revendications 42-44, 46-48, 50 de la présente demande ne sont pas considérées comme inventives (article 33(3) PCT) parce-que les modifications mentionnées ci-dessus relèvent d'une démarche technique normale pour la personne du métier.

Les revendications dépendantes 45 et 49 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définisse un objet qui satisfasse aux exigences du PCT en ce qui concerne l'activité inventive.

4) Les revendications indépendantes 1, 39, 43, 44, 46-48, 50 et 51 (et les revendications dépendantes 2, 11-23, 33-37, 40, 41, 45, 49) ne sont pas claires et ne satisfont pas aux conditions requises à l'article 6 PCT, dans la mesure où l'objet pour lequel une protection est demandée n'est pas clairement défini. Telles qu'elles ont été spécifiées, la définition fonctionnelle 'noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable' ne permet pas à l'homme du métier de déterminer quelles sont les caractéristiques techniques nécessaires à la réalisation de la fonction.

Il ressort clairement de la description que les unités photoclivables selon les revendications 3, 8, 9, 10 sont essentielles à la définition de l'invention.

Les revendications indépendantes 1, 39, 43, 44, 46-48, 50 et 51, ne contenant pas ces caractéristiques, ne remplissent pas la condition visée à l'article 6 PCT en combinaison avec la règle 6.3 b) PCT, qui prévoient qu'une revendication indépendante doit contenir toutes les caractéristiques techniques essentielles à la définition de l'invention.

REVENDEICATIONS

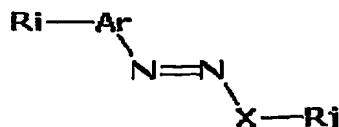
1 - Composition adhésive photosensible du type résine polymérisable dont le durcissement est obtenu par polymérisation et/ou réticulation **caractérisée** en ce que ladite composition contient :

- des moyens d'amorçage d'au moins une réaction de polymérisation en chaîne, afin d'assurer le durcissement de ladite composition, et

- une quantité suffisante d'au moins un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable, afin que ladite composition durcie perde son intégrité et son adhésivité sous l'action d'un rayonnement de déréticulation procurant le clivage des unités photoclivables.

2 - Composition adhésive selon la revendication 1, **caractérisée** en ce que les moyens d'amorçage de la ou des réaction(s) de polymérisation en chaîne sont des moyens de photoamorçage constitués par au moins un photoamorceur apte à amorcer le mécanisme de réaction de polymérisation sous l'effet d'un rayonnement de réticulation dont la longueur d'onde  $\lambda_1$  est différente de la longueur d'onde  $\lambda_2$  d'un rayonnement de déréticulation.

3 - Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 **caractérisée** en ce que la ou les unité(s) photoclivable(s) du noyau photoclivable sont des unités aryl-diazos définis par la formule I:



I

dans laquelle :

- Ar désigne un système aromatique monocyclique ou polycyclique, carbocyclique ou hétérocyclique, incluant notamment des atomes tels que S ou N, chaque cycle comptant préférentiellement 5 ou 6 atomes ;

- X désigne un atome choisi parmi : C, O, P, S ;

- Ri est un ou plusieurs des groupes suivants : hydrogène, halogène, alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué éventuellement, aryle, aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non, alcoxy tel que par exemple méthoxy ou éthoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, benzyle, halogène, hydroxy, hydroxyalkyle, thiol, alkylloxycarbonyle, aryloxycarbonyle, cyano, carbonyle, formyle, amino, ester carboxylique et sulfonique, amide carboxylique, sulfonique et phosphorique, acide carboxylique, sulfonique et phosphorique, sulfonate, phosphonate, un groupe  $-OCONR'R''$ ,  $-OCOR'$ ,  $-OSO_2R'$ ,  $-OPOOR'OR''$ ,  $-R'NHCOOR''$ ,  $-R'OCO_2R''$ ,  $-NR'R''$  (où R' et R'' représentent un groupe alkyle, un groupe carbocyclique ou hétérocyclique, aliphatique(s), insaturé(s), un groupe (hétéro-)aromatique, tous substitué(s) ou non), imine substituée ou non, nitro,  $-N=N-R'$ , un groupe  $-R_p-Si-(OR_q)_3$  (où  $R_p$  est une chaîne hydrocarbonée, de préférence une chaîne alkyle linéaire comportant au moins 3 atomes de C, et  $R_q$  désigne un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, une chaîne alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou un groupe  $-(Si(OR_q))$ ), un groupe vinylique, un groupe acrylique, un groupe alcoxycarbonyle, un groupe aryltriazénique,

- Rj désigne un ou plusieurs substituants, selon la valence de l'atome désigné par X, identiques ou différents et choisis parmi : une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, acyclique ou cyclique, éventuellement substituée ; un groupe aromatique ou hétéroaromatique incluant, par exemple dans un enchaînement préféré de 5 ou 6 atomes, au moins un atome d'azote ou de soufre, monocyclique ou polycyclique ; une chaîne alcoxy, aryloxy, un groupe benzyle.

4 - Composition adhésive selon la revendication 3

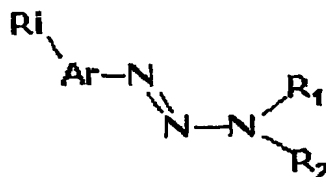
caractérisée en ce que X désigne P et que la ou les unité(s) photoclivable(s) du noyau photoclivable sont des unités arylazophosphonates  $\text{Ar-N=N-PO(OR')(OR'')}$ , où R' et R'' sont choisis indépendamment parmi : une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, substituée ou non, (in)saturée, (a)cyclique, carbocyclique ou hétérocyclique, un radical (hétéro)-aromatique, plus particulièrement une chaîne hydroxyéthyle, 1,4- ou 1,3- diméthylcyclohexyle, 1,4-diméthylparaphényle, un groupe méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, hydroxyéthyle, cyanoéthyle, acryloxyéthyle, éther d'alkyl(C1-C6)glycidyle ou d'alkyl(C1-C6)vinyle, cyclohexyl époxy.

5 - Composition adhésive selon la revendication 3 caractérisée en ce que X désigne S et que la ou les unité(s) photoclivable(s) du noyau photoclivable sont des unités arylazosulfonates  $\text{Ar-N=N-SO(OR')(OR'')}$ , R' et R'' comme définis à la revendication 4.

6 - Composition adhésive selon la revendication 3 caractérisée en ce que X désigne S et que la ou les unité(s) photoclivable(s) du noyau photoclivable sont des unités arylazosulfones  $\text{Ar-N=N-SO}_2\text{R}'$ , R' comme défini à la revendication 4.

7 - Composition adhésive selon la revendication 3 caractérisée en ce que X désigne S et que la ou les unité(s) photoclivable(s) du noyau photoclivable sont des unités arylazosulfides  $\text{Ar-N=N-S-R}'$ , R' comme défini à la revendication 4.

8 - Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que la ou les unité(s) photoclivable(s) du noyau photoclivable sont des unités aryl-triazènes définis par la formule II :



II

dans laquelle

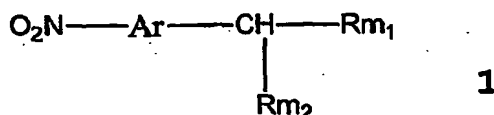
- Ar désigne un système aromatique monocyclique ou polycyclique, carbocyclique ou hétérocyclique, incluant notamment des atomes tels que S ou N, chaque cycle comptant préférentiellement 5 ou 6 atomes, et est le reste d'une amine aromatique

- Ri est choisi parmi les groupes suivants: alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué éventuellement, aryle, aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non, alcoxy tel que par exemple méthoxy ou éthoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, benzyle, halogéno, hydroxy, hydroxyalkyle, thiol, alkyloxycarbonyle, aryloxycarbonyle, cyano, carbonyle, formyle, amino, ester carboxylique et sulfonique, amide carboxylique, sulfonique et phosphorique, acide carboxylique, sulfonique et phosphorique, sulfonate, phosphonate, un groupe  $-\text{CONR}'\text{R}''$ ,  $-\text{OCOR}'$ ,  $-\text{OSO}_2\text{R}'$ ,  $-\text{OP(OR}'\text{OR}'')$ ,  $-\text{R}'\text{NHCOOR}''$ ,  $-\text{R}'\text{OCO}_2\text{R}''$ ,  $-\text{NR}'\text{R}''$  (où R' et R'' représentent un groupe alkyle, un groupe carbocyclique ou hétérocyclique, aliphatique(s), insaturé(s), un groupe (hétéro-)aromatique, tous substitué(s) ou non), imine substituée ou non, nitro,  $-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ , un groupe  $-\text{Rp}-\text{Si}-(\text{ORq})_3$  (Rp et Rq comme définis dans la revendication 3), un groupe vinylique, un groupe acrylique, un groupe alcoxycarbonyle, un groupe aryltriazénique,

- R1 et R2 sont choisis indépendamment l'un de l'autre, un groupe  $-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ , un groupe  $-\text{NR}'-\text{N}=\text{N}-\text{R}''$ , un groupe OH, un groupe  $\text{NR}'\text{R}''$ , (R' et R'' ont les significations précédemment indiquées), un groupe alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, tert-butyle un groupe alcoxy, substitué ou non, un groupe benzyle, un groupe (hétéro-)aromatique, tous substitués ou non par des substituants de type Ri, un groupe hydroxyéthyle, cyanoéthyle, aminoéthyle, acryloxyéthyle,

halogénoéthyle.

9 - Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que la ou les unité(s) photoclivable (s) du noyau photoclivable sont les unités 2-nitrobenzyles définis par la formule 1 :



dans laquelle :

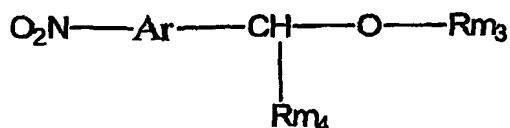
- Ar désigne un radical aromatique ou hétéroaromatique (incluant un atome tel que par exemple N ou S) monocyclique ou polycyclique porteur d'au moins un substituant Rk,

- Rk désignant un substituant auxochromique ou bathochromique qui peut être choisi parmi les exemples suivants : hydrogène, halogène, une chaîne alkyle, aliphatique acyclique saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, un radical cyclique aliphatique, insaturé, aromatique ou hétéroaromatique, possédant de préférence 5 à 14 atomes, de préférence de 5 à 6, ces chaînes et radicaux pouvant être substitués, interrompus ou terminés par un hétéroatome tels que B, N, O, Si, P, S ou un halogène, un groupe nitro, un groupe cyano, un radical alcoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, benzyle, arylalkyle, hydroxy, thiol, alkylloxycarbonyle, aryloxycarbonyle, carbonyle, formyle, amino, ester carboxylique, amide, ester sulfonique, amide sulfonique, acide carboxylique, acide sulfonique, sulfonate, phosphonate, un groupe  $-\text{OCONR}'\text{R}''$ ,  $-\text{OCO}_2\text{R}'$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}'$ ,  $-\text{OPOOR}'\text{OR}''$ ,  $-\text{R}'\text{NHCOOR}''$ ,  $\text{R}'\text{OCO}_2\text{R}''$ ,  $\text{NR}'\text{R}''$  ( $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  sont un groupe alkyle, aryle, un groupe carbocyclique ou hétéro-carboxyclique), imine substituée ou non, diazo  $\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ , un groupe  $-\text{Rp}-\text{Si}-(\text{ORq})_3$  ( $\text{Rp}$  et  $\text{Rq}$  comme définis dans la revendication 3), alkylglycidyl éther, alkylvinyl éther, cyclohexyl époxy.

-  $\text{Rm}_1/\text{Rm}_2$  sont choisis indépendamment parmi : un

hydrogène, une chaîne alkyle, alcényle, alcynyle, alkylaryle, substituées ou non, de préférence en C1-C6, une chaîne carbocyclique ou hétérocyclique, saturée ou insaturée, aromatique ou hétéroaromatique, substituée ou non, possédant de préférence de 5 à 6, une chaîne alcoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, un groupe alkyloxycarbonyle, un groupe -NR'COR'', un groupe -OCOR', un groupe -OCOOR', un groupe -OCONR'R'', un groupe NR'COOR'', un groupe OPOR'R''R''', un groupe -OSO<sub>2</sub>R', un groupe -OPOOR'OR'', NR'R'', un groupe -COOR', -CONR'R'', SOOR', un groupe -COR', (R', R'', R''' ont les significations précédemment indiquées pour R' et R'') un groupe imine substitué ou non, hydroxy, thiol, un acide carboxylique ou un dérivé, un halogène, un nitrile, un éther d'alkyl(C1-C6)glycidyle ou d'alkyl(C1-C6)vinyle, cyclohexyl époxy, un groupe -Rp-Si-(ORq)<sub>3</sub> (Rp et Rq comme définis précédemment).

10 - Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que la ou les unité(s) photoclivable(s) du noyau photoclivable sont des unités 2-nitrobenzyles définis par la formule 2 :



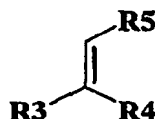
2

dans laquelle :

- Ar est défini comme dans la revendication 9,
- R<sub>m4</sub> est défini comme R<sub>m1</sub>/R<sub>m2</sub> à la revendication 9 ;
- R<sub>m3</sub> est choisi parmi un hydrogène, une chaîne alkyle, alcényle, alcynyle, alkylaryl, toute substituée ou non, interrompue par un hétéroatome tel que N, O, P, Si, S, de préférence en C1-C6, une chaîne carbocyclique ou hétérocyclique, saturée ou insaturée, aromatique ou hétéroaromatique, substituée ou non, possédant de préférence 5 à 14 atomes, préférentiellement 5 à 6, un groupe alkyloxocarbonyle, un groupe NCOOR', un groupe -POR'R''R''', un groupe -SO<sub>2</sub>R', un groupe -POOR'OR'', un groupe -COOR', -CONR'R'', un groupe COR' (R', R'' et R''' ont les significations précédemment indiquées pour R' et

R'' dans la revendication 9), un groupe alkyl(C1-C6)glycidyl éther, alkyl(C1-C6)vinyl éther, cyclohexyl époxy, un groupe -Rp-Si-(ORq)<sub>3</sub> (Rp et Rq comme définis à la revendication 3).

11 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 **caractérisée** en ce que les unités polymérisables du monomère bifonctionnel sont polymérisables par voie radicalaire et sont des groupes vinyliques définis par la formule IV :



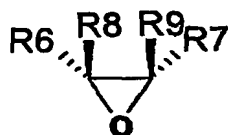
dans laquelle R3, R4, R5 sont des substituants aptes à activer ensemble la double liaison vinylique vis-à-vis des réactions d'addition radicalaire en chaîne, au moins l'un des dits substituants étant une chaîne hydrocarbonée, avantageusement une chaîne alkyle en C1-C6.

12.- Composition selon la revendication précédente, **caractérisée** en ce que l'un au moins des substituants R3, R4 et R5 est choisi parmi les groupes: aryle, carbonyloxyalkyle, carbonyloxyaryle, carboxy (-COOH), alcoxy-carbonyle (-O<sub>2</sub>CR), carbamoyle (-CONR<sub>2</sub>) et cyano.

13.- Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 12 **caractérisé** en ce que ladite composition comprend au moins deux types d'unités vinyliques complémentaires, aptes à créer un complexe à transfert de charge (couple donneur/accepteur d'électron), lui-même apte à amorcer une réaction radicalaire sous l'action d'un rayonnement de réticulation de longueur d'onde  $\lambda_1$  ou au moins un type d'unité vinylique accepteur apte à créer un transfert de charge avec une autre espèce complémentaire.

14.- Composition selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que l'unité vinylique donneur est choisie parmi les éléments : styrène, acétate de vinyle, éther vinylique, dioxolane exométhylénique, notamment le 4-méthylène-2-phényl-1,3-dioxolane, méthacrylate d'alkyle, pyrrolidone vinylique, carbazole vinylique, naphthalène vinylique, tandis que l'unité vinylique de type accepteur est choisie parmi les éléments : anhydride maléique, acrylonitrile, fumarate de diéthyle, fumaronitrile, maléimides.

15 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 **caractérisée** en ce que les unités polymérisables du monomère bifonctionnel sont polymérisables par voie cationique et sont des groupes oxiranes définis par la formule V :

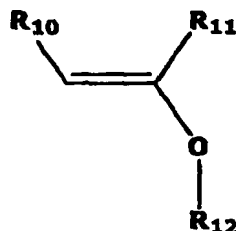


dans laquelle au moins un des substituants R6, R7, R8, R9 est une chaîne hydrocarbonée et sont choisis parmi un atome d'hydrogène, d'halogène, une chaîne alkyle, alcoxy, alkylthio, linéaire(s) ou ramifiée(s), saturée(s) ou insaturée(s), acyclique(s) ou cyclique(s), de préférence en C1-C6, éventuellement substituée, éventuellement interrompue par un hétéroatome, un groupe aryle aromatique ou hétéroaromatique, un groupe aryloxy ou arylthio ayant de préférence de 5 à 6 atomes, un groupe benzyle, un groupe imine, amino NR'R'', SiR'R''R''', alkyl(C1-C6)oxycarbonyle, aryl(C1-C6)oxycarbonyle, amide, ester carboxylique et sulfonique, sulfonate, phosphonate, un groupe carbonyle, cyano, un groupe -CONR'R'', -OCO<sub>2</sub>R', -OSO<sub>2</sub>R', -OPOOR'OR'', -R'NHCOOR'', R'OCO<sub>2</sub>R'' où R, R', R'' représentent un groupe alkyle (de préférence en C1-C6) substitué ou non, aryle (de préférence ayant de 5 à 6 atomes), un groupe carbocyclique ou hétérocyclique, aliphatique, insaturé ou aromatique,

substitué ou non.

16 - Composition selon la revendications précédente **caractérisée** en ce que, pour des raisons d'encombrement stérique, deux des substituants R6, R7, R8, R9 sont un atome d'hydrogène.

17 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 **caractérisée** en ce que les unités polymérisables du monomère bifonctionnel sont polymérisables par voie cationique et sont des éthers vinyliques définis par la formule VI :



dans laquelle :

- R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> sont identiques ou différents et désignent un atome d'hydrogène ou avantageusement une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C1-C6, substituée ou non, saturée ou insaturée, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompue par un hétéroatome tel que par exemple O, N, Si, P, un groupe aryle aromatique ou hétéroaromatique (ayant de préférence 5 à 6 atomes), une chaîne alcoxy (de préférence en C1-C6), une chaîne alkylthio (de préférence en C1-C6), arylthio (ayant de préférence de 5 à 6 atomes).

- R<sub>12</sub> désigne avantageusement une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C1-C6, substituée ou non, saturée ou insaturée, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompue par un hétéroatome tel que par exemple O, N, S, Si, P, un groupe aryle aromatique ou hétéroaromatique (ayant de préférence de 5 à 6 atomes).

18- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 **caractérisée** en ce que le monomère

bifonctionnel est de taille oligomère ou prépolymère et possède une structure ramifiée en peigne, consistant en une chaîne principale polymère linéaire dont chacune des ramifications en peigne contient au moins une unité photoclivable située du côté de la chaîne principale et au moins une unité polymérisable située à l'extrémité libre de la ramification.

19.- Composition selon la revendication précédente **caractérisée** en ce que les ramifications en peigne contiennent une unité photoclivable et une unité polymérisable.

20.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est de taille oligomère ou prépolymère et possède une structure hyperramifiée.

21.- Composition selon la revendication précédente, **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel à structure hyperramifiée est synthétisé à partir d'un monomère précurseur de type AB<sub>2</sub> ou AB<sub>3</sub>, dans un mécanisme de polycondensation ou de polyaddition.

22.- Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21 **caractérisée** en ce que la structure hyperramifiée possède un cœur comprenant des unités photoclivables, et une coquille périphérique constituée par des unités inertes du point de vue photochimique.

23.- Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21 **caractérisée** en ce que la structure hyperramifiée possède un cœur constitué par des unités inertes du point de vue photochimique, et une coquille périphérique comprenant des unités photoclivables.

24.- Composition adhésive selon les revendications 1, 4 et 11 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est

le 1,5-bis[4'-(methacryloylmethyl)phenylazomethyl -phosphonate]-diethylene glycol

25.- Composition adhésive selon les revendications 1, 4 et 15 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est le 1,5-bis[4'-(methyl glycidyl ether)phenylazomethyl-phosphonate]-diethylene glycol.

26.- Composition adhésive selon les revendications 1, 8 et 11 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est choisi parmi : 1,2-Bis[1-(4'-(methacryloylmethyl)-phenyl-3-methyl]triaz(1)ene-ethane ; 1,2-Bis[1-(4'-(methacryloylethyl)aminocarbonyloxymethyl)phenyl-3-methyl-]triaz(1)ene-ethane ; 1-(4'-(methacryloylmethyl)-phenyl-3-(2'-(methacryloylethyl)-3-methyl-triaz(1)ene ; 1-(4'-(methacryloylethyl)aminocarbonyloxymethyl)phenyl-3-(methacryloylethyl)aminocarbonyloxyethyl)-3-methyl-triaz(1)ene ; 1-(4'-(methacryloylmethyl)-phenyl-3,3-di(2'-(methacryloylethyl)-triaz(1)ene ; 1-(4'-(methacryloylethyl)aminocarbonyloxymethyl)phenyl-3,3-di((methacryloylethyl)aminocarbonyloxyethyl)-triaz(1)ene ; 1-(3'-(methacryloylethyl carboxyphenyl)-3-di(2'-(methacryloylethyl)triaz(1)ene ; 1,2-bis[1-(3'-(methacryloylethylcarboxyphenyl)-3-methyl]triaz(1)ene-ethane ; 2-methacryloylmethyl-5-(3'-(2'-(methacryloylethyl)-3'-methyl)triaz(1)ene-thiophene.

27.- Composition adhésive selon les revendications 1, 8 et 15 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est choisi parmi : 1-(3'-(ethyl glycidyl ether carboxyphenyl)-3-(ethyl glycidyl ether)-3-methyl-triaz(1)ene ; 1-(3'-(ethyl glycidyl ether carboxy-6'-methylphenyl)-3-(ethyl glycidyl ether)-3-methyl-triaz(1)ene ; 1-(4'-(methyl glycidyl ether)-3-(ethyl glycidyl ether)-3-methyl-triaz(1)ene.

28.- Composition adhésive selon les revendications 1, 10 et 11 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est choisi parmi : 2-Methyl-acrylic acid 5-methoxy-4-[2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethoxy]-2-nitro-benzyl ester ; 2-Methyl-acrylic acid 1-(5-methoxy-4-[2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethoxy]-2-nitro-phenyl)-ethyl ester ; 2-Methyl-acrylic acid 4,5-bis-[2-

(2-methyl-acryloyloxy)-ethoxy]-2-nitro-benzyl ester ;  
 2-Methyl-acrylic acid 2-(5-methoxy-4-(2-[2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethoxycarbonyloxy]-ethoxy)-2-nitro-benzoyloxycarbonyloxy)-ethyl ester.

29.- Composition adhésive selon les revendications 1, 10 et 15 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est choisi parmi : 2-[2'-nitro-4',5'-di(oxymethyloxirane)]benzyloxymethyloxirane ; (2-Methoxy-5-nitro-4-oxiranylmethoxymethyl-phenoxy)-acetic acid oxiranylmethyl ester.

30.- Composition adhésive selon les revendications 1 et 18 ou 19 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est choisi parmi :

- Poly[{14-(2'-aminoacylethyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(2'-4'-aminoacylethyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}],
- Poly[{14-(4'-aminoacylhexyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-aminoacylhexyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}],
- Poly[{14-(4'-(4''-aminoacylphenyl)methylphenyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-(4''-aminoacylphenyl)methylphenyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}],
- Poly[{14-(4'-(4''-aminoacylcyclohexyl)methylcyclohexyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-(4''-aminoacylcyclohexyl)methylcyclohexyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}],
- Poly[{14-(4'-methylaminoacylcyclohexyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-methylaminoacylcyclohexyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}],
- Poly[{14-(4'-aminoacylbutyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-aminoacylbutyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}]

où tous ces polymères sont estérifiés sur le groupe hydroxy en position 6 de la chaîne copolymère par des groupes du type :

- -oxycarbonyl-3-[3'-(2''-(methacrylate)ethyl))-3'-methyl-triazene] phenyl
- -oxycarbonyl-ethyloxy-(1-methoxy-3-(methacrylatemethyl)-4-

nitro)phenyl.

31.- Composition adhésive selon les revendications 1 et 22 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est choisi parmi :

- Poly(1-(3'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- Poly(1-(3'-carboxy-6'-methylphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- Poly(1-(4'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- Poly(1-(3',5'-dicarboxyphenyl)-3-(2''-hydroxyethyl)-3-methyltriazene),
- Poly(1-(3'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene-co-2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid),
- Poly(1-(3'-carboxy-6'-methylphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene-co-2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid),
- Poly(1-(4'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene-co-2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid),

ω-fonctionnalisés par des extrémités méthacrylates avec l'acide méthacrylique et ses dérivés, comme le 2-hydroxyéthylméthacrylate, le méthacrylate de glycidyle ou le méthacrylate du 2-isocyanatoéthyle, par exemple, ou des extrémités oxiranes de type glycidyle par réaction avec une épihalohydrine, par exemple.

32.- Composition adhésive selon les revendications 1 et 23 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est choisi parmi :

- Poly(2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid -co- 1-(3'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- Poly(2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid -co- 1-(3'-carboxy-6'-methylphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- ω-fonctionnalisés par des extrémités méthacrylates avec l'acide méthacrylique et ses dérivés, comme le 2-hydroxyéthylméthacrylate, le méthacrylate de glycidyle ou le méthacrylate du 2-isocyanatoéthyle, par exemple, ou des extrémités oxiranes de type glycidyle par réaction avec une épihalohydrine, par exemple.

- Poly(2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid),  
ω-fonctionnalisés par un groupe oxycarbonyl-3-[3'-(2''-(methacrylate)ethyl)triazene] phenyl ou -oxycarbonyl-ethyloxy-(1-methoxy-3-(methacrylatemethyl)-4-nitro)phenyl.

33 - Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 2 à 32 **caractérisée** en ce que les moyens de photoamorçage d'une réaction de polymérisation par voie radicalaire ou cationique comprennent au moins une espèce apte à les photo-sensibiliser.

34 - Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 2 à 14, 18 à 24, 26, 28, 30 à 33 **caractérisée** en ce que les moyens de photoamorçage d'une réaction de polymérisation par voie radicalaire comportent en outre un coamorceur.

35.- Composition adhésive selon la revendication 34 **caractérisée** en ce que les moyens de photoamorçage d'une réaction de polymérisation par voie radicalaire sont constitués par le couple photoamorceur/coamorceur suivant : camphorquinone / amine tertiaire.

36.- Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 2 à 14, 18 à 24, 26, 28 et 30 **caractérisée** en ce que les moyens de photoamorçage d'une réaction de polymérisation par voie radicalaire consistent en un photoamorceur qui est un bis-acyl d'oxyde de phosphine.

37.- Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1, 3 à 32 **caractérisée** en ce que les moyens d'amorçage de la ou des réaction(s) de polymérisation en chaîne sont de type chimique.

38.- Monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit

noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable **caractérisé** en ce qu'il est de taille oligomère ou prépolymère et possède une structure ramifiée en peigne, consistant en une chaîne principale polymère linéaire dont chacune des ramifications en peigne contient au moins une unité photoclivable située du côté de la chaîne principale et au moins une unité polymérisable située à l'extrémité libre de la ramification, les unités photoclivables étant choisies parmi les aryldiazos définis à la revendication 3 par la formule I ou parmi les 2-nitrobenzyles définis aux revendications 9 et 10 respectivement par les formules 1 et 2.

39.- Monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable **caractérisé** en ce qu'il est de taille oligomère ou prépolymère et possède une structure hyperramifiée obtenue par polycondensation ou polyaddition de monomères précurseur de type AB<sub>2</sub> ou AB<sub>3</sub>.

40.- Monomère bifonctionnel selon la revendication 39 **caractérisé** en ce que la structure hyperramifiée possède un cœur comprenant des unités photoclivables, et une coquille périphérique constituée par des unités inertes du point de vue photochimique.

41.- Monomère bifonctionnel selon la revendication 39 **caractérisé** en ce que la structure hyperramifiée possède un cœur constitué par des unités inertes du point de vue photochimique, et une coquille périphérique comprenant des unités photoclivables.

42.- Procédé pour la préparation d'un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable choisie parmi

les aryltriazènes définis à la revendication 8 par la formule II, et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable, lequel procédé comporte successivement une étape de synthèse du noyau photoclivable, une étape d'aménagement structural du noyau photoclivable, et une étape d'association des unités polymérisables au noyau photoclivable, **caractérisé** en ce que l'étape de synthèse d'une unité photoclivable aryltriazénique consiste à :

- réaliser une diazotation en milieu organique inerte en présence d'un acide de Lewis du type  $\text{BF}_3$  ou  $\text{PF}_5$  ou  $\text{SbF}_5$  et d'un nitrite organique,

- puis effectuer un couplage diazoïque en ajoutant un composé comprenant au moins un groupe amino primaire ou secondaire, en milieu organique dissociant en présence d'un composé minéral de type carbonate de sodium ou carbonate de potassium ou hydrogénocarbonate de sodium.

43.- Procédé pour la préparation d'un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable, et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable, lequel procédé comporte successivement une étape de synthèse du noyau photoclivable, une étape d'aménagement structural du noyau photoclivable, et une étape d'association des unités polymérisables au noyau photoclivable, **caractérisé** en ce qu'il comporte une étape de création d'unités polymérisables de type vinylique sur le noyau photoclivable, consistant en la création de fonctions acryloyle par substitution nucléophile sur un carbone acryloyle.

44.- Procédé pour la préparation d'un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable

comportant au moins une unité photoclivable, et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable, lequel procédé comporte successivement une étape de synthèse du noyau photoclivable, une étape d'aménagement structural du noyau photoclivable, et une étape d'association des unités polymérisables au noyau photoclivable, **caractérisé** en ce qu'il comporte une étape de greffage d'unités polymérisables de type vinylique sur le noyau photoclivable, consistant à greffer la fonction vinyle comprise dans une molécule comportant au moins une fonction réactive (F1), au squelette chimique du noyau photoclivable comprenant par ailleurs au moins une autre fonction réactive (F2), en faisant réagir ces deux fonctions suivant un mécanisme de substitution nucléophile sur un carbone de type acyle.

45.- Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que l'une des deux fonctions réactives (F1, F2) est un groupe OR, ou un groupe -OOCR.

46.- Procédé pour la préparation d'un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable, et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable, lequel procédé comporte successivement une étape de synthèse du noyau photoclivable, une étape d'aménagement structural du noyau photoclivable, et une étape d'association des unités polymérisables au noyau photoclivable, **caractérisé** en ce qu'il comporte une étape de greffage d'unités polymérisables de type vinylique sur le noyau photoclivable, consistant à greffer la fonction vinyle comprise dans une molécule comportant au moins une fonction réactive (F1), au squelette chimique du noyau photoclivable comprenant par ailleurs au moins une autre

fonction réactive (F2), en faisant réagir ces deux fonctions (F1,F2) pour former un lien carbamate.

47.- Procédé pour la préparation d'un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable, et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable, lequel procédé comporte successivement une étape de synthèse du noyau photoclivable, une étape d'aménagement structural du noyau photoclivable, et une étape d'association des unités polymérisables au noyau photoclivable, **caractérisé** en ce qu'il comporte une étape de greffage d'unités polymérisables de type vinylique sur le noyau photoclivable, consistant à greffer la fonction vinyle comprise dans une molécule comportant au moins une fonction réactive (F1), au squelette chimique du noyau photoclivable comprenant par ailleurs au moins une autre fonction réactive (F2), en faisant réagir ces deux fonctions (F1,F2) pour former un lien  $\beta$ -hydroxyester par attaque d'un anion carboxylate sur un oxirane dans des conditions de catalyse nucléophile, plus particulièrement en présence de catalyseurs porteurs de groupes amino tertiaire ou ammonium quaternaire.

48.- Procédé pour la préparation d'un monomère bifonctionnel de taille oligomère ou prépolymère selon l'une quelconque des revendications 39 à 41 **caractérisé** en ce que la fonction A étant une fonction acide carboxylique et la fonction B une fonction alcool ou amino, la réaction de polycondensation ou de polyaddition des monomères précurseur de type AB<sub>2</sub> ou AB<sub>3</sub> est conduite en présence d'agents déshydratants.

49.- Procédé selon la revendication 49 **caractérisé** en ce que le ou les agent(s) déshydratant(s) sont choisis parmi : l'iodure de 1-méthyl-2-chloropyridinium, le

dicyclohexylcarbodiimide, le N,N'-diisopropylcarbodiimide, le N,N'-carbonyldiimidazole, le 1,1'-carbonylbis(3-méthylimidazolium) triflate, le di-2-pyridyl carbonate, le 1-hydroxybenzotriazole, un agent d'acylation du type Pyridine/Chlorure de Tosyle ou  $\text{SOCl}_2/\text{DMF}$ .

50.- Procédé pour la préparation d'un monomère bifonctionnel de taille oligomère ou prépolymère selon l'une quelconque des revendications 39 à 41 caractérisé en ce que la fonction A étant une fonction ester et la fonction B une fonction alcool ou amino, la réaction de transestérification des monomères précurseur de type  $\text{AB}_2$  ou  $\text{AB}_3$  est préférentiellement conduite en présence de catalyseurs tels que des titanates, des oxydes et esters organiques d'étain, selon un mode de catalyse basique en présence de bases non-ioniques autorisant des conditions opératoires douces tels que des amines, des amidines, des guanidines, les triamino(imino)-phosphoranes.

51- Utilisation de la composition adhésive photosensible selon les revendications 1 à 37 pour diverses applications cliniques dans le domaine dentaire, notamment pour coller des éléments à la surface des dents et/ou obturer des creux dans les dents.